

2019 г / Запорож. торг. пром. палата: под ред. О.И. Пономаренко. – Запорожье: А.А. Тандем, 2019. – С. 203–205.

**2. Особенности** раскисления стали алюминием / В.Л. Трибушевский [и др.] // *Металлургия: Респ. межвед. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2014. – Вып. 35. – С. 3–8.

*УДК 661.888.1*

**Б.М. НЕМЕНЁНОК**, д-р техн. наук,  
**А.Г. СЛУЦКИЙ**, канд. техн. наук,  
**Н.В. ЗЫК**, канд. хим. наук,  
**В.А. ШЕЙНЕРТ**,  
**В.О. ЛISOVСКИЙ** (БНТУ)

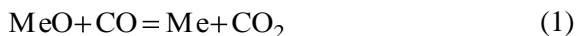
## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ**

Анализ литературных и интернет источников показывает тенденцию более широкого использования ванадия как легирующего элемента при получении качественных литейных железоуглеродистых сплавов. Ранее выполненные исследования показали перспективность использования в качестве легирующего материала отходов, содержащих в своем составе ванадий (шлакометаллическая фракция и отходы дробеочистки котлов ТЭЦ) [1, 2]. Так как в рассмотренных вторичных материалах ванадий находится в оксидной фазе, то был проведен анализ вариантов его восстановления в процессе получения сплавов и лигатур.

Известно [3], что ванадий, например, в шлаках существует в зависимости от температуры и концентрации компонентов в виде  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  и др. При этом он находится в виде трехвалентного оксида, большая часть которого входит в состав сложного шпинелида.

Был проведен термодинамический анализ различных методов восстановления ванадия.

В общем виде процесс восстановления газами (косвенное восстановление) протекает по следующей реакции:



Для обеспечения полного восстановления металла необходимо определенное количество CO, но при этом состав газовой смеси должен быть восстановительным. Условием полного косвенного восстановления соответствует выражение для константы реакции (1):

$$K_1 = \frac{\%CO_2}{\%CO} = \frac{1}{n_{\min}^{-1}}; \quad (2)$$

$$n_{\min} = 1 + \frac{1}{K_1}, \quad (3)$$

где  $n_{\min}$  – минимальное количество молей восстановителя CO.

Анализ данного условия показывает, что методом косвенного восстановления можно получать металлы из оксидов первой и второй групп. Для третьей группы (трудновосстановимые) невозможно создать условия для получения равновесного состава газовой фазы, которая содержала бы 100 % CO.

Произвели расчеты равновесного состава газовой фазы на примере косвенного восстановления никеля и ванадия при температуре 1873 К (таблица 1).

Таблица 1 – Расчеты равновесного состава газовой фазы на примере косвенного восстановления Ni и V

Восстановительная реакция	$\lg K = \frac{A}{T} + B$	$\lg K_1$	$K_1$	Количество восстановителя CO, %
$NiO + CO = Ni + CO_2$	$\lg K_1 = \frac{2254}{T} + 0,42$	0,7	5,01	16
$V_2O_3 + 3CO = 2V + 3CO_2$	$\lg K_2 = \frac{5364}{T} + 0,01$	-2,87	$1,5 \cdot 10^{-3}$	99,8

Анализ полученных результатов свидетельствует, что, например, никель относится к первой группе металлов, а ванадий – к третьей. Это означает, что для восстановления ванадия косвенным методом в системе требуется обеспечить практически 100 % CO. В реальных условиях такой состав газовой фазы создать невозможно.

В металлургии широко используется процесс восстановления металлов твердым углеродом, который протекает через газовую фазу по следующей основной реакции:



Поскольку для промежуточных реакций данного процесса газовая фаза состоит из одних и тех же компонентов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ), то условием равновесия реакции (4) является одинаковый состав газовой смеси  $\text{CO}_2 - \text{CO}$  в данной системе. Поэтому при фиксированном давлении в системе температура, при которой реакция (4) находится в равновесии, имеет строго определенное значение. Ее называют температурой начала восстановления ( $T_{\text{н.в.}}$ ) металла из оксида твердым углеродом. В металлургических расчетах используют несколько методов определения температуры начала восстановления.

В работе использовали аналитический метод расчета, основанный на том, что температура начала восстановления ( $T_{\text{н.в.}}$ ) металла твердым углеродом соответствует температуре, при которой химическое сродство восстанавливаемого металла к кислороду и химическое сродство углерода к кислороду одинаково [4]. При условии, когда металл, оксид и углерод являются твердой фазой, их активности равны единице и химическое сродство металла и углерода к кислороду оценивается величиной  $\Delta G_0$  для реакций образования  $\text{MeO}$  и  $\text{CO}$ . Величину  $T_{\text{н.в.}}$  находили, используя выражение

$$T_{\text{н.в.}} = M_2 - M_1/N_1 - N_2. \quad (5)$$

Значения коэффициентов  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $N_1$  и  $N_2$  брали из таблиц температурной зависимости  $\Delta G_0$  для соответствующих реакций окисления металла и углерода.

По данному методу были выполнены расчеты температуры начала восстановления никеля и ванадия из оксидов твердым углеродом. Установлено, что температура начала восстановления никеля твердым углеродом невысокая и составляет  $475^\circ\text{C}$ , а для ванадия этот показатель в 2,5 раза выше ( $1262^\circ\text{C}$ ).

Одним из методов извлечения ванадия из оксидной фазы является металлотермическое восстановление. В качестве восстановителя широко используется алюминий, имеющий высокое сродство к кисло-

роду. Процесс сопровождается выделением значительного количества тепла, за счет которого и обеспечивается формирование слитка восстановленного металла либо сплава. Известно, что для успешного течения алюмотермического процесса без внешнего подогрева необходимо, чтобы приход тепла составлял не менее 2300 Дж/г смеси. Выполненные расчеты показали (рисунок 1), что термичность восстановительной смеси на основе  $V_2O_5$  высокая и составляет 4564 Дж/г. Это означает, что данный элемент легко можно восстановить даже не используя предварительный подогрев смеси.

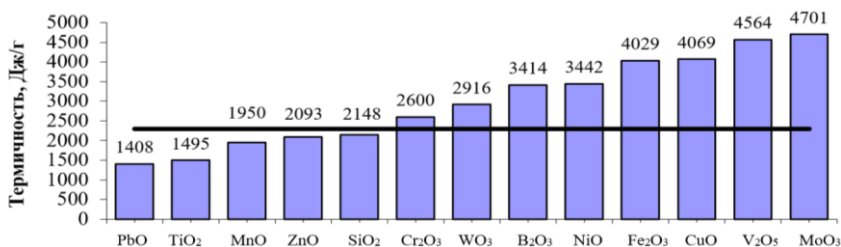
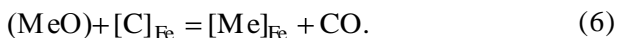


Рисунок 1 – Расчетные значения термичности восстановительных смесей на основе оксидов металлов

Широкое распространение получил также метод легирования железоуглеродистых сплавов через шлаковую фазу [5]. Восстановление металла осуществляется в процессе плавки в основном за счет углерода, растворенного в жидком железе. В общем виде такой процесс можно представить в виде реакции:



Эффективность процесса легирования через шлаковую фазу может быть оценена величиной степени усвоения элемента ( $\Phi$ ), равной отношению количества усвоенного расплавом элемента к количеству элемента, введенного в добавку. С учетом коэффициента распределения между шлаком и металлом и кратности шлака степень усвоения рассчитывается по формуле:

$$\Phi = \frac{1}{1 + L_{\text{Me}} S} \cdot 100, \%, \quad (7)$$

где  $\Phi$  – степень усвоения элемента;  $S$  – кратность шлака;  $L_{\text{Me}}$  – коэффициент распределения элемента между шлаком и металлом, который в свою очередь определяется по формуле:

$$L_{\text{Me}} = \frac{X_{\text{MeO}}}{[\% \text{Me}]}, \quad (8)$$

где  $X_{\text{MeO}}$  – мольная доля оксида легирующего элемента в шлаке;  $[\% \text{Me}]$  – концентрация легирующего элемента в металлическом расплаве

Для случая, когда  $P_{\text{CO}} = 1$  атм.,  $a_{[\text{C}]} = 1$  (для высокоуглеродистого сплава) константа реакции (6) имеет следующий вид –

$$K = \frac{f_{[\text{Me}]} \cdot [\% \text{Me}]}{\gamma_{(\text{MeO})} \cdot X_{\text{MeO}}}. \quad (9)$$

Тогда коэффициент распределения  $L_{\text{Me}}$  определяется на основании формулы (9).

Значение коэффициента активности компонента  $f_{[\text{Me}]}$  в чугуне рассчитывается через параметры взаимодействия, а данные по  $\gamma_{(\text{MeO})}$  берутся из справочных таблиц.

Константа реакции (6) рассчитывается с использованием Энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), которая в свою очередь определяется с учетом промежуточных реакций и фазовых переходов [5].

Ниже представлены результаты термодинамических расчетов процесса восстановления ванадия и никеля через шлаковую фазу за счет углерода, растворенного в жидком железе.

Результаты расчетов  $\Delta G_0$  и  $\lg K$  реакции (6) для ряда оксидов легирующих элементов с углеродом в чугуне и обобщенные результаты расчетов выполненные для температуры 1400 °С представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Расчетные значения  $\Delta G_0$ ,  $\lg K$  реакций и обобщенные результаты термодинамических расчетов восстановления ванадия и никеля при 1400 °С

Реакции	$\Delta G_0$ , Дж/моль	$\lg K$	Констан- та реак- ции	Козф. распре- деления $L_{Me}$	Степень восстанов- ления $\Phi_{Me}$ , %
$NiO_{TB} + [C]^{Fe} = [Ni]^{Fe} + CO_{\Gamma}$	$100865,6 - 174,4T$	$-5280,9/T + 9,1$	912010	$3,5 \cdot 10^{-7}$	99,9
$V_2O_{3TB} + 3[C]^{Fe} = 2[V]^{Fe} + 3CO_{\Gamma}$	$753783 - 448T$	$-39352/T + 23,4$	0,3	$1,19 \cdot 10^{-2}$	99,8

Выполненные термодинамические расчеты подтвердили возможность эффективного восстановления ванадия в процессе плавки железоуглеродистых сплавов.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ различных способов восстановления ванадия показал, что рациональной технологией извлечения данного легирующего элемента из оксидной фазы в зависимости от его концентрации в исходном материале является внепечная металлургия и легирование через шлаковую фазу.

### Список литературы

- 1. Довгопол, В.И.** Новые пути использования конвертерного ванадиевого шлака / В.И. Довгопол, Бержит Л.И. // Тр. Уральского НИИ черных металлов. – Свердловск, 1968. – С. 178–183.
- 2. Перспективы** использования ванадийсодержащих отходов для легирования железоуглеродистых сплавов / А.Г. Слуцкий [и др.] // Литье. Металлургия 2019: материалы XV МНПК. – Запорожье, 2019. – С. 188–189.
- 3. Ровнушкин, В.А.** Закономерности прямого легирования стали ванадием / В.А. Ровнушкин, Г.А. Топорищев, Ф.С. Раковский. – Изв. вузов. Черная металлургия, 1979. – № 10. – С. 11–14.
- 4. Казачков, Е.А.** Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
- 5. Трубицкий, Р.Э.** Технологии получения чугуновых и алюминиевых отливок двигателей внутреннего сгорания при использовании в

шихте вторичного сырья : автореферат дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Р. Э. Трубицкий; Белорус. нац. техн. ун-т. – Минск: [б. и.], 2014. – 22 с.

**6. Слуцкий, А.Г.** Энергосберегающая технология получения лигатур на основе молибдена / А.Г. Слуцкий, А.С. Калиниченко, В.А. Шейнерт // Литье и металлургия, 2014. – № 2. – С. 91–94.

*УДК 621.311*

**С.М. КАБИШОВ, канд. техн. наук (Мин. пром. РБ),  
П.Э. РАТНИКОВ, канд. техн. наук (БНТУ)**

## **ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ С НИЗКОЙ ЭМИССИЕЙ NO<sub>x</sub>**

При сжигании топлива (например, природный газ в высокотемпературных технологических установках) в качестве окислителя используется кислород воздуха. Основные тепловые потери в таких установках определяются температурой и количеством уходящих газов. Учитывая, что воздух на 79 % состоит из азота, теплота, выделяющаяся при сжигании топлива, частично расходуется на нагрев азота, поступающего в составе воздуха горения. В результате получаем высокие потери с уходящими газами (перерасход топлива на подогрев азота, тепловое загрязнение атмосферы), значительное количество NO<sub>x</sub> в уходящих газах.

Частично данные потери можно уменьшить путем рекуперации теплоты уходящих газов с целью подогрева воздуха, идущего на горение. Но и в этом случае за счет большого объема продуктов сгорания, в которых более 79 % азота, теряется до 30–40 % и более теплоты.

Применение кислорода в качестве окислителя при сжигании вместо атмосферного воздуха имеет следующие экологические преимущества [1–3]:

- повышенное содержание кислорода приводит к увеличению температуры сгорания и количества тепла, передаваемого технологическому процессу, что способствует уменьшению доли несгорев-